



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 699 16 817 T2 2005.04.21

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 070 091 B1

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: C08G 61/00

(21) Deutsches Aktenzeichen: 699 16 817.1

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/EP99/01914

(96) Europäisches Aktenzeichen: 99 916 859.4

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 99/050330

(86) PCT-Anmeldetag: 22.03.1999

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 07.10.1999

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 24.01.2001

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 28.04.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 21.04.2005

(30) Unionspriorität:

77498 31.03.1998 CH

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, DE, FR, NL

(73) Patentinhaber:

Ciba Specialty Chemicals Holding Inc., Basel, CH

(72) Erfinder:

VAN DER SCHAAF, Adriaan, Paul, CH-4123  
Allschwil, CH; KOLLY, Roman, CH-4123 Allschwil,  
CH; MÜHLEBACH, Andreas, CH-1782 Belfaux, CH;  
HAFNER, Andreas, CH-4460 Gelterkinden, CH

(74) Vertreter:

TER MEER STEINMEISTER & Partner GbR  
Patentanwälte, 81679 München

(54) Bezeichnung: RUTHENIUM UND OSMIUM CARBEN-CARBONYL-KATALYSATOREN

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

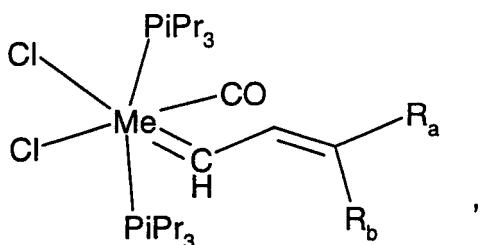
Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft Zusammensetzungen von sechsfach koordinierten Ruthenium- und Osmium-carben-carbonylkatalysatoren und deren Verwendung für die photoinduzierte Synthese von Polymeren, neue koordinierte Ruthenium- und Osmiumcarbencarbonylkatalysatoren und Verfahren zu ihrer Herstellung.

**[0002]** Für die Metathesepolymerisation von Cycloolefinen (ROMP: Ring Opening Metathesis Polymerisation), die unter Ringspannung stehen und welche in letzter Zeit grosse Bedeutung erlangt hat, werden geeignete Katalysatoren benötigt. Für die Anwendung besonders interessante Katalysatoren sind sogenannte "Metallcarbene", das sind Übergangsmetall-Verbindungen, z. B. Ruthenium- und Osmium-Verbindungen mit einer an die Metallatome gebundenen Gruppe  $=\text{CR}^*\text{R}^*$  [WO 93/20111; S. Kanaoka et al., Macromolecules 28: 4707–4713 (1995); C. Fraser et al., Polym. Prepr. 36: 237–238 (1995); P. Schwab et al., Angew. Chem. 107: 2179–2181 (1995)]. Geeignete Katalysatoren für photoinduzierte ROMP sind in WO 95/07310 und WO 9616103 beschrieben. Wegen ihres kationischen Charakters oder ihrer geringen Reaktivität ist ihre Anwendbarkeit begrenzt.

**[0003]** Von M. A. Esteruelas et al. werden in Organometallics, Vol. 13, 1994, 4258–4265 einige sechsfach koordinierte Ruthenium- und Osmiumcarbene der Formel

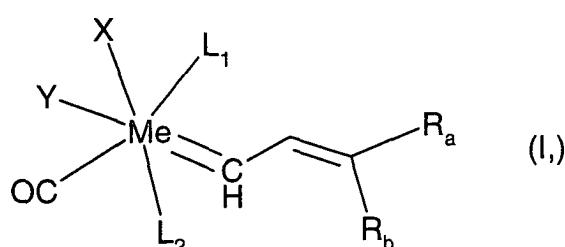


beschrieben, worin einer der Reste  $R_a$  und  $R_b$  Wasserstoff und der andere Phenyl oder beide Reste Phenyl bedeuten, ohne Angabe ihrer Verwendbarkeit für ROMP.

**[0004]** Es wurde überraschend gefunden, dass sechsfach koordinierte Ruthenium- und Osmiumcarbene mit einer Carbonylgruppe als Liganden und einer Vinylgruppe als Substituenten an der Carbengruppe ausgezeichnete Katalysatoren für photoinduzierte, ringöffnende Metathese sind. Durch geeignete Wahl von Neutralliganden lässt sich die Reaktivität, beispielsweise die Latenz, über einen grossen Bereich hinweg gezielt steuern.

**[0005]** Die Erfindung betrifft Zusammensetzungen enthaltend

- (a) ein Cycloolefin oder ein Gemisch von Cycloolefinen; und
- (b) eine katalytischen Menge mindestens einer Verbindung



worin

Me Ruthenium oder Osmium;

X und Y unabhängig voneinander anionische Liganden oder zusammen einen bis-anionischen Liganden;

$L^1$  und  $L^2$  unabhängig voneinander neutrale Liganden mit Elektronendonoreigenschaften und  $R_a$  und  $R_b$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffreste bedeuten, und Isomere dieser Verbindungen.

**[0006]** Eine besondere Ausführungsform betrifft Verbindungen (I), worin Me Ruthenium bedeutet, sowie deren Verwendung.

**[0007]** Verbindungen (I) weisen den Vorteil auf, dass cyclische Olefine, z. B. Dicyclopentadien (DCPD), mit einem Einkomponenten-Katalysator in einer photoinduzierten Metathesepolymerisation polymerisierbar sind. Es wurde auch gefunden, dass die Polymerisation selbst in Gegenwart von Kunststoffzusätzen, wie zum Bei-

spiel Füllstoffen erfolgt, und Formkörper, Folien (Filme) oder Beschichtungen mit ausgezeichneten physikalischen und mechanischen Eigenschaften erhalten werden. Es wurde auch beobachtet, dass die Zusammensetzungen aus cyclischem Olefin und den erfindungsgemäßen Verbindungen luft- und feuchtigkeitsstabil sind, und daher eine hohe Lagerstabilität aufweisen. Für die Polymerisation sind keine besonderen Schutzmassnahmen notwendig, was erhebliche Vorteile bei der Verarbeitung bietet. Es wurde auch noch gefunden, dass man DCPD bei Verwendung dieser Katalysatoren zusammen mit anderen gespannten Cycloolefinen als Comonomeren copolymerisieren kann. Hierdurch können gezielt Eigenschaften modifiziert und auf den gewünschten Verwendungszweck angepasst werden.

**[0008]** Die im Rahmen der Beschreibung der vorliegenden Erfindung verwendeten Bezeichnungen und Begriffe sind wie folgt definiert:

**[0009]** Geeignete anionische Liganden X und Y sind z. B. das Hydridion ( $H^-$ ), oder sind Liganden, die sich beispielsweise von anorganischen oder organischen Säuren durch Abspaltung von Protonen ableiten, z. B. Halogenid ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  und  $I^-$ ) oder Anionen von Sauerstoffsäuren oder Derivaten davon, z. B.  $SnCl_6^{2-}$ ,  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $SbF_6^-$  oder  $AsF_6^-$ .

**[0010]** Anionen von Sauerstoffsäuren sind zum Beispiel Sulfat, Phosphat, Perchlorat, Perbromat, Periodat, Antimonat, Arsenat, Nitrat, Carbonat, das Anion einer  $C_1$ - $C_8$ -Carbonsäure, zum Beispiel Formiat, Acetat, Propionat, Butyrat, Benzoat, Phenylacetat, Mono-, Di- oder Trichlor- oder -fluoracetat, Sulfonate, zum Beispiel Methylat, Ethansulfonat, Propansulfonat, n-Butansulfonat, Trifluormethansulfonat (Triflat), gegebenenfalls mit  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy oder Halogen, besonders Fluor, Chlor oder Brom, substituiertes Benzolsulfonat, zum Beispiel Tosylat, p-Ethoxybenzolsulfonat, Pentafluorbenzolsulfonat oder 2,4,6-Triisopropylbenzolsulfonat.

**[0011]** Weitere anionische Liganden sind mit negativen Ladungen versehene organische Reste, z. B.  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkoholate, insbesondere  $C_1$ - $C_4$ -Alkoholate,  $C_5$ - $C_{12}$ -Acetylide oder  $C_4$ - $C_8$ -Cycloalkenylreste, z. B. Cyclopentadienyl.

**[0012]** Besonders bevorzugte anionische Liganden sind  $H^-$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $SbF_6^-$ ,  $AsF_6^-$ ,  $CF_3SO_3^-$ ,  $C_6H_5SO_3^-$ , 4-Methyl- $C_6H_5SO_3^-$ , 3,5-Dimethyl- $C_6H_5SO_3^-$ , 2,4,6-Trimethyl- $C_6H_5SO_3^-$  und 4- $CF_3$ - $C_6H_5SO_3^-$  sowie Cyclopentadienyl ( $Cp^-$ ). Insbesondere ist  $Cl^-$  bevorzugt.

**[0013]** Beispiele für bis-anionische Liganden sind die Bis-Anionen von Diolen, Diaminen und Hydroxyaminen, wie Catechol, N,N'-Dimethyl-1,2-benzenediamin, 2-(Methylamino)phenol, 3-(Methylamino)-2-butanol und N,N'-bis(1,1-Dimethylethyl)-1,2-ethandiamin.

**[0014]** Neutrale Liganden  $L_1$  und  $L_2$  sind in erster Linie tertiäre Phosphine mit 3 bis 40, insbesondere 3 bis 30, und besonders bevorzugt 3 bis 18 C-Atomen. Sie entsprechen bevorzugt der Formel:

$PR^1R^2R^3$  (II),

worin  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_4$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl,  $C_2$ - $C_{11}$ -Heterocycloalkyl,  $C_6$ - $C_{16}$ -Aryl,  $C_2$ - $C_{15}$ -Heteroaryl oder  $C_7$ - $C_{16}$ -Aralkyl darstellen, welche mit einem oder mehreren Substituenten ausgewählt aus der Gruppe  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkyl,  $C_6$ - $C_{16}$ -Aryl,  $-NO_2$ ,  $-SO_3^-$ , Ammonium und Halogen substituiert sein können; oder die Reste  $R^1$  und  $R^2$  gemeinsam Tetra- oder Pentamethylen bedeuten, welche mit einem oder mehreren Substituenten aus der Gruppe  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkyl,  $-NO_2$  und  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy substituiert und mit 1 oder 2 bivalenten 1,2-Phenylresten kondensiert sein können, und  $R^3$  die zuvor angegebene Bedeutung hat.

**[0015]** Beispiele für Alkyl sind Methyl, Ethyl und die Isomeren von Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl und Dodecyl. Ein Beispiel für mit Aryl substituiertes Alkyl ist Benzyl. Beispiele für Alkoxy sind Methoxy, Ethoxy und die Isomeren von Propoxy und Butoxy.

**[0016]** Einige Beispiele für Cycloalkyl sind Cyclobutyl, Cycloheptyl oder Cyclooctyl und besonders Cyclopentyl und Cyclohexyl. Beispiele für substituiertes Cycloalkyl sind durch Methyl-, Dimethyl-, Trimethyl-, Methoxy-, Dimethoxy-, Trimethoxy-, Trifluormethyl-, bis-Trifluormethyl- oder tris-Trifluormethyl-substituiertes Cyclopentyl und Cyclohexyl.

**[0017]** Beispiele für Aryl sind Phenyl und Naphthyl. Beispiele für Aryloxy sind Phenoxy und Naphthoxy. Beispiele für substituiertes Aryl sind durch Methyl-, Dimethyl-, Trimethyl-, Methoxy-, Dimethoxy-, Trimethoxy-,

Trifluormethyl-, bis-Trifluormethyl- oder tris-Trifluormethyl substituiertes Phenyl. Ein Beispiel für Aralkyl ist Benzyl. Beispiele für substituiertes Aralkyl sind durch Methyl-, Dimethyl-, Trimethyl-, Methoxy-, Dimethoxy-, Trimethoxy-, Trifluormethyl-, bis-Trifluormethyl oder tris-Trifluormethyl substituiertes Benzyl.

**[0018]** Heterocycloalkyl hat bevorzugt ein oder zwei Heteroaryl ein bis vier Heteroatome, wobei die Heteroatome aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff ausgewählt sind. Einige Beispiele für Heterocycloalkyl sind Tetrahydrofuryl, Pyrrolidinyl, Piperazinyl und Tetrahydrothienyl. Einige Beispiele für Heteroaryl sind Furyl, Thienyl, Pyrrolyl, Pyridyl und Pyrimidinyl.

**[0019]** Bevorzugt sind Verbindungen (I) und deren Verwendung, worin  $L^1$  und  $L^2$  unabhängig voneinander teritiäres Phosphin der Formel II bedeuten, worin  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  gleich sind. Ferner sind die Reste  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  besonders bevorzugt, die sterisch anspruchsvoll sind, wie zum Beispiel cyclische oder verzweigte, besonders  $\alpha,\alpha$ -diverzweigte und ganz besonders  $\alpha$ -verzweigte Alkylgruppen.

**[0020]** Insbesondere sind Verbindungen (I) und deren Verwendung bevorzugt, in denen  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, 1-, 2- oder 3-Pentyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Hexyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Naphthyl oder Benzyl bedeuten, z. B.  $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{P}$ ,  $(\text{C}_5\text{H}_9)_3\text{P}$  und  $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}$ .

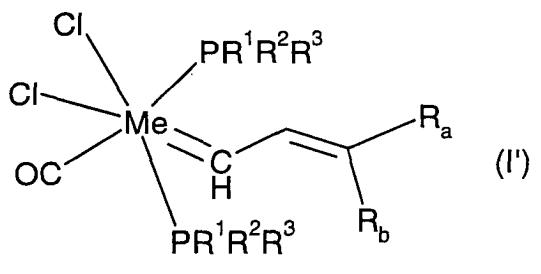
**[0021]** In einer Verbindung (I) bedeuten  $R_a$  und  $R_b$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffreste. Der Begriff Kohlenwasserstoffrest umfasst die weiter vorn unter Verbindungen (II) für  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  genannten Definitionen, insbesondere die dort genannten aliphatischen, cycloaliphatischen oder cycloaliphatisch-aliphatischen Substituenten, carbocyclischen Arylreste oder Aryl-aliphatischen Reste sowie die genannten Heterocycloalkyl- und Heteroarylreste mit den genannten weiteren Substituenten.

**[0022]** In einer Verbindung (I) bedeuten  $R_a$  und  $R_b$  unabhängig voneinander  $C_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl,  $C_3\text{-C}_8$ -Cycloalkyl,  $C_3\text{-C}_7$ -Heterocycloalkyl,  $C_6\text{-C}_{14}$ -Aryl oder  $C_4\text{-C}_{15}$ -Heteroaryl, wobei diese Substituenten durch einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe  $C_1\text{-C}_4$ -Alkyl,  $C_1\text{-C}_4$ -Halogenalkyl,  $C_1\text{-C}_4$ -Alkoxy,  $C_6\text{-C}_{10}$ -Aryl,  $C_6\text{-C}_{10}$ -Aryloxy,  $-\text{NO}_2$  und Halogen substituiert sein können.

**[0023]** In einer besonders bevorzugten Ausführungsform bedeuten  $R_a$  und  $R_b$   $C_1\text{-C}_4$ -Alkyl, insbesondere Methyl.

**[0024]** Ebenfalls Gegenstand der Erfindung sind stereoisomere Verbindungen (I), welche sich durch die Präsenz eines Chiralitätszentrums in einem der genannten Liganden oder in einer Seitenkette ergeben. Diese Isomeriefälle umfassen optisch reine Enantiomere, Diastereomere sowie racemische Mischungen.

**[0025]** Die Erfindung betrifft bevorzugt Zusammensetzungen enthaltend Verbindungen der Formel



worin

$R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander  $C_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl,  $C_4\text{-C}_{12}$ -Cycloalkyl,  $C_2\text{-C}_{11}$ -Heterocycloalkyl,  $C_6\text{-C}_{16}$ -Aryl,  $C_2\text{-C}_{15}$ -Heteroaryl oder  $C_7\text{-C}_{16}$ -Aralkyl darstellen, welche mit einem oder mehreren Substituenten ausgewählt aus der Gruppe  $C_1\text{-C}_6$ -Alkyl,  $C_1\text{-C}_6$ -Alkoxy,  $C_1\text{-C}_6$ -Halogenalkyl,  $C_6\text{-C}_{16}$ -Aryl,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{SO}_3^-$ , Ammonium und Halogen substituiert sein können; oder die Reste  $R^1$  und  $R^2$  gemeinsam Tetra- oder Pentamethylen bedeuten, welche mit einem oder mehreren Substituenten aus der Gruppe  $C_1\text{-C}_6$ -Alkyl,  $C_1\text{-C}_6$ -Halogenalkyl,  $-\text{NO}_2$  und  $C_1\text{-C}_6$ -Alkoxy substituiert und mit 1 oder 2 bivalenten 1,2-Phenylresten kondensiert sein können, und  $R^3$  die zuvor angegebene Bedeutung hat; und  $R^a$  und  $R^b$  unabhängig voneinander  $C_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl,  $C_4\text{-C}_{12}$ -Cycloalkyl,  $C_2\text{-C}_{11}$ -Heterocycloalkyl,  $C_6\text{-C}_{16}$ -Aryl,  $C_2\text{-C}_{15}$ -Heteroaryl oder  $C_7\text{-C}_{16}$ -Aralkyl darstellen, welche mit einem oder mehreren Substituenten ausgewählt aus der Gruppe  $C_1\text{-C}_6$ -Alkyl,  $C_1\text{-C}_6$ -Alkoxy,  $C_1\text{-C}_6$ -Halogenalkyl,  $C_6\text{-C}_{16}$ -Aryl,  $-\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_3^-$ , Ammonium und Halogen substituiert sein können und Isomere dieser Verbindungen.

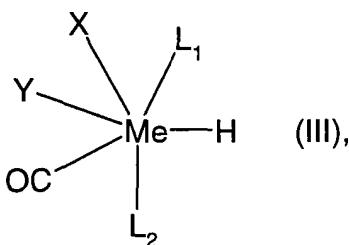
**[0026]** Eine besonders bevorzugte Ausführungsform betrifft Zusammensetzungen, worin in Verbindungen (I') R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> Isopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl und R<sub>a</sub> und R<sub>b</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeuten.

**[0027]** Ebenfalls Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen (I), worin Me Ruthenium oder Osmium; X und Y unabhängig voneinander anionische Liganden oder zusammen einen bis-anionischen Liganden; L<sup>1</sup> und L<sup>2</sup> unabhängig voneinander neutrale Liganden mit Elektronendonoreigenschaften und R<sub>a</sub> und R<sub>b</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffreste bedeuten, und Isomere dieser Verbindungen unter Ausschluss von Verbindungen (I), worin L<sub>1</sub> und L<sub>2</sub> Triisopropyl und einer der Reste R<sub>a</sub> und R<sub>b</sub> Wasserstoff und der andere Phenyl oder beide Reste Phenyl bedeuten.

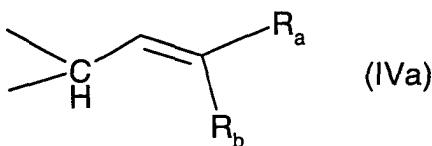
**[0028]** Eine besonderes bevorzugte Ausführungsform betrifft Verbindungen (I), worin R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> sowie R<sub>a</sub> und R<sub>b</sub> die genannten Bedeutungen haben, unter Ausschluss von Verbindungen (I), worin L<sub>1</sub> und L<sub>2</sub> Triisopropyl und einer der Reste R<sub>a</sub> und R<sub>b</sub> Wasserstoff und der andere Phenyl oder beide Reste Phenyl bedeuten.

**[0029]** Eine ganz besonders bevorzugte Ausführungsform betrifft die Verbindungen (I'), worin R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> Isopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl und R<sub>a</sub> und R<sub>b</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, insbesondere Methyl, bedeuten, sowie deren Verwendung.

**[0030]** Die Erfindung betrifft ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen (I), worin X, Y, L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, R<sub>a</sub> und R<sub>b</sub> die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine Verbindung der Formel



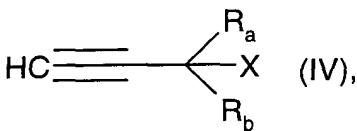
worin X, Y, L<sub>1</sub> und L<sub>2</sub> die genannten Bedeutungen haben, mit einer die Gruppe



einführenden Verbindung umsetzt und die gewünschte Verbindung (I) oder (I') isoliert.

**[0031]** In einer Verbindung (III) haben X, Y, L<sub>1</sub> und L<sub>2</sub> die genannten bevorzugten Bedeutungen, z. B. bedeuten X und Y bevorzugt Chlor und L<sub>1</sub> und L<sub>2</sub> bevorzugt (i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>P, (C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>P oder (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>P.

**[0032]** Eine die Gruppe IVA einführende Verbindung ist vorzugsweise eine Verbindung der Formel



worin R<sub>a</sub> und R<sub>b</sub> die genannten Bedeutungen haben und X eine Abgangsgruppe darstellt.

**[0033]** Eine Abgangsgruppe X ist vorzugsweise Halogen, z. B. Chlor, Brom oder Iod, oder ein Organosulfonylrest, z. B. Mesyl, p-Toluolsulfonyl oder Trifluormethansulfonat.

**[0034]** Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorteilhafterweise so durchgeführt, dass die Verbindungen der Formel III in einem Lösungsmittel gelöst und anschliessend das betreffende Alkin (IV) zugefügt wird. Das Masserverhältnis von Verbindungen der Formel III zu Verbindungen der Formeln IV liegt in der Regel im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 100, wobei ein Verhältnis im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 5 bevorzugt ist. Die Reaktion findet vorteilhafterweise bei Temperaturen von üblichen Kältemischungen bis zum Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels, insbesondere bei Temperaturen von ca. -50° bis 150°C, bevorzugt -30°C bis 100°C, besonders

bevorzugt –20° bis 50°C, statt.

**[0035]** Verbindungen der Formel III sind bekannt. Deren Herstellung ist von M. A. Esteruelas et al. in J. Organomet. Chem. 303 (1986) 221–231 beschrieben.

**[0036]** Bei den cyclischen Olefinen, welche in den Zusammensetzungen gemäss vorliegender Erfindung enthalten sind, kann es sich um monocyclische oder polycyclische, kondensierte und/oder überbrückte Ringsysteme, zum Beispiel mit zwei bis vier Ringen, handeln, die unsubstituiert oder substituiert sind und Heteroatome wie zum Beispiel O, S, N oder Si in einem oder mehreren Ringen und/oder kondensierte aromatische oder heteroaromatische Ringe wie zum Beispiel o-Phenylen, o-Naphthylen, o-Pyridinylen oder o-Pyrimidinylen enthalten können. Die einzelnen cyclischen Ringe können 3 bis 16, bevorzugt 3 bis 12, und besonders bevorzugt 3 bis 8 Ringglieder enthalten. Die cyclischen Olefine können weitere nichtaromatische Doppelbindungen enthalten, je nach Ringgrösse, bevorzugt 2 bis 4 solcher zusätzlichen Doppelbindungen. Bei den Ringsubstituenten handelt es sich um solche, die inert sind, das heisst die chemische Stabilität der Ruthenium- und Osmiumverbindungen nicht beeinträchtigen. Bei den Cycloolefinen handelt es sich um gespannte Ringe beziehungsweise Ringsysteme.

**[0037]** Wenn die cyclischen Olefine mehr als eine Doppelbindung enthalten, zum Beispiel 2 bis 4 Doppelbindungen, können sich abhängig von den Reaktionsbedingungen, dem gewählten Monomer und der Katalysatormenge, auch vernetzte Polymerisate bilden.

**[0038]** Ankondensierte alicyclische Ringe enthalten bevorzugt 3 bis 8, besonders bevorzugt 4 bis 7, und insbesondere bevorzugt 5 oder 6 Ring-C-Atome.

**[0039]** Die cyclischen Olefine, die in der Zusammensetzung enthalten sind und mit Hilfe der erfindungsgemässen Katalysatoren polymerisiert werden können, sind bekannt und beispielsweise in WO 96/20235 beschrieben.

**[0040]** Die erfindungsgemäss Zusammensetzung kann inerte Lösungsmittel enthalten. Ein besonderer Vorteil ist dabei, dass bei flüssigen Monomeren eine Metathesepolymerisation ohne die Verwendung eines Lösungsmittels durchgeführt werden kann. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Polymerisation selbst in Wasser, polaren und protischen Lösungsmitteln oder Wasser/Lösungsmittel-Gemischen durchgeführt werden kann. In diesen Fällen ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung von Vorteil, ein Tensid zu verwenden.

**[0041]** Geeignete inerte Lösungsmittel sind zum Beispiel protisch-polare und aprotische Lösungsmittel, die allein oder in Mischungen aus mindestens zwei Lösungsmitteln verwendet werden können. Beispiele sind: Ether (Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Ethylenglycolmonomethyl- oder -dimethylether, Ethylenglycolmonoethyl- oder -diethylether, Diethylenglycoldiethylether, Triethylenglycoldimethylether), halogenierte Kohlenwasserstoffe etc.

**[0042]** Erfindungsgemäss Zusammensetzungen aus einem Cycloolefin, z. B. Dicyclopentadien (DCPD), gegebenenfalls einem Cycloolefin und Katalysator, sind unempfindlich gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit, was eine Lagerhaltung sowie Reaktionsausführung ohne Schutzgas ermöglicht.

**[0043]** Katalytische Mengen bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt eine Menge von 0,001 bis 20 Mol-%, besonders bevorzugt 0,01 bis 15 Mol-% und ganz besonders bevorzugt 0,01 bis 10 Mol-%, bezogen auf die Menge des Monomeren. Auf Grund der hohen thermokatalytischen Aktivität sind Mengen von 0,001 bis 2 Mol-% ganz besonders bevorzugt.

**[0044]** Die für die Polymerisation verwendete erfindungsgemäss Zusammensetzung kann direkt vor der Polymerisation hergestellt oder als vorformuliertes Gemisch verwendet werden, da die verwendeten Katalysatoren eine besonders hohe Stabilität aufweisen. Das Gemisch kann sogar vor der Polymerisation als gebrauchsfertige Formulierung längere Zeit im Dunkeln gelagert werden, was für die grosstechnische Anwendung von Vorteil ist.

**[0045]** Die erfindungsgemäss Zusammensetzung kann für Polymere geeignete Zusatzstoffe enthalten, insbesondere Antioxidantien, welche man vorzugsweise als Formulierungshilfsstoffe zur Verbesserung der chemischen und physikalischen Eigenschaften verwendet. Die Hilfsstoffe können in überraschend hohen Anteilen zugegen sein, ohne die Polymerisation nachteilig zu beeinflussen, zum Beispiel in Mengen von bis zu 70 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 70 Gew.-%, bevorzugter 5 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 50 Gew.-%

und insbesondere bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung. Solche Hilfsstoffe sind in grosser Vielzahl bekannt geworden und werden in der folgenden Liste der Hilfsstoffe beispielhaft aufgezählt:

### 1. Antioxidantien

**[0046]** 1.1. Alkylierte Monophenole, z. B. 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, 2-Butyl-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-ethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-n-butylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-isobutylphenol, 2,6-Di-cyclopentyl-4-methylphenol, 2-( $\alpha$ -Methylcyclohexyl)-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-octadecyl-4-methylphenol, 2,4,6-Tri-cyclohexylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxymethylphenol, lineare oder in der Seitenkette verzweigte Nonylphenole wie z. B. 2,6-Di-nonyl-4-methylphenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-undec-1'-yl)-phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methylheptadec-1'-yl)-phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-tridec-1'-yl)-phenol und Mischungen davon.

**[0047]** 1.2. Alkylthiomethylphenole, z. B. 2,4-Di-octylthiomethyl-6-tert-butylphenol, 2,4-Di-octylthiomethyl-6-methylphenol, 2,4-Di-octylthiomethyl-6-ethylphenol, 2,6-Di-dodecylthiomethyl-4-nonylphenol.

**[0048]** 1.3. Hydrochinone und alkylierte Hydrochinone, z. B. 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxyphenol, 2,5-Di-tert-butyl-hydrochinon, 2,5-Di-tert-amyl-hydrochinon, 2,6-Diphenyl-4-octadecyloxyphenol, 2,6-Di-tert-butyl-hydrochinon, 2,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl-stearat, Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)adipat.

**[0049]** 1.4. Tocopherole, z. B.  $\alpha$ -Tocopherol,  $\beta$ -Tocopherol,  $\gamma$ -Tocopherol,  $\delta$ -Tocopherol und Mischungen davon (Vitamin E).

**[0050]** 1.5. Hydroxierte Thiodiphenylether, z. B. 2,2'-Thio-bis(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Thio-bis(4-octylphenol), 4,4'-Thio-bis(6-tert-butyl-3-methylphenol), 4,4'-Thio-bis-(6-tert-butyl-2-methylphenol), 4,4'-Thio-bis(3,6-di-sec.-amylphenol), 4,4'-Bis(2,6-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-disulfid.

**[0051]** 1.6. Alkyldien-Bisphenole, z. B. 2,2'-Methylen-bis(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis(6-tert-butyl-4-ethylphenol), 2,2'-Methylen-bis[4-methyl-6-( $\alpha$ -methylcyclohexyl)-phenol], 2,2'-Methylen-bis(4-methyl-6-cyclohexylphenol), 2,2'-Methylen-bis(6-nonyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis(6-tert-butyl-4-isobutylphenol), 2,2'-Methylen-bis[6-( $\alpha$ -methylbenzyl)-4-nonylphenol], 2,2'-Methylen-bis[6-( $\alpha$ , $\alpha$ -dimethylbenzyl)-4-nonylphenol], 4,4'-Methylen-bis(2,6-di-tert-butylphenol), 4,4'-Methylen-bis(6-tert-butyl-2-methylphenol), 1,1-Bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, 2,6-Bis(3-tert-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenol, 1,1,3-Tris(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, 1,1-Bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methyl-phenyl)-3-n-dodecylmercaptobutan, Ethylenglycol-bis[3,3-bis(3'-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)-butyrat], Bis(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methyl-phenyl)-dicyclopentadien, Bis[2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-6-tert-butyl-4-methyl-phenyl]-terephthalat, 1,1-Bis(3,5-dimethyl-2-hydroxyphenyl)-butan, 2,2-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-4-n-dodecylmercapto-butan, 1,1,5,5-Tetra-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-pentan.

**[0052]** 1.7. O-, N- und S-Benzylverbindungen, z. B. 3,5,3',5'-Tetra-tert-butyl-4,4'-dihydroxydibenzylether, Octadecyl-4-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl-mercaptoacetat, Tridecyl-4-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl-mercaptoacetat, Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-amin, Bis(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-dithiophthalat, Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-sulfid, Isooctyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-mercaptoacetat.

**[0053]** 1.8. Hydroxybenzylierte Malonate, z. B. Dioctadecyl-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzyl)-malonat, Di-octadecyl-2-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylbenzyl)-malonat, Di-dodecylmercaptoethyl-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonat, Di-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenyl]-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonat.

**[0054]** 1.9. Hydroxybenzyl-Aromaten, z. B. 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol, 1,4-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzol, 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-phenol.

**[0055]** 1.10. Triazinverbindungen, z. B. 2,4-Bis-octylmercapto-6-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxypheno-

xy)-1,2,3-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat, 1,3,5-Tris(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-isocyanurat, 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylethyl)-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexahydro-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat.

**[0056]** 1.11. Benzylphosphonate, z. B. Dimethyl-2,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Dietethyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Dioctadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Dioctadecyl-5-tert-butyl-4-hydroxy-3-methylbenzylphosphonat, Ca-Salz des 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonsäure-monoethylesters.

**[0057]** 1.12. Acylaminophenole, z. B. 4-Hydroxy-laurinsäureanilid, 4-Hydroxystearinsäureanilid, N-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-carbaminsäureoctylester.

**[0058]** 1.13. Ester der  $\beta$ -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z. B. mit Methanol, Ethanol, n-Octanol, i-Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.

**[0059]** 1.14. Ester der  $\beta$ -(5-tert-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z. B. mit Methanol, Ethanol, n-Octanol, i-Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.

**[0060]** 1.15. Ester der  $\beta$ -(3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z. B. mit Methanol, Ethanol, Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.

**[0061]** 1.16. Ester der 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenylessigsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z. B. mit Methanol, Ethanol, Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.

**[0062]** 1.17. Amide der  $\beta$ -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, wie z. B. N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexamethylendiamid, N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-trimethylendiamid, N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazid, N,N'-Bis[2-(3-[3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl]-propionyloxy)ethyl]oxamid (Naugard<sup>®</sup>XL-1 der Firma Uniroyal).

**[0063]** 1.18. Ascorbinsäure (Vitamin C).

**[0064]** 1.19. Aminische Antioxidantien, wie z. B. N,N'-Di-isopropyl-p-phenylenediamin, N,N'-Di-sec-butyl-p-phenylenediamin, N,N'-Bis(1,4-dimethyl-pentyl)-p-phenylenediamin, N,N'-Bis(1-ethyl-3-methyl-pentyl)-p-phenylenediamin, N,N'-Bis(1-methyl-heptyl)-p-phenylenediamin, N,N'-Dicyclohexyl-p-phenylenediamin, N,N'-Diphenyl-p-phenylenediamin, N,N'-Di-(2-naphthyl)-p-phenylenediamin, N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylenediamin, N-(1,3-Dimethyl-butyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamin, N-(1-Methyl-heptyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamin, N-Cyclohexyl-N'-phenyl-p-phenylenediamin, 4-(p-Toluol-sulfonamido)-diphenylamin, N,N'-Dimethyl-N,N'-di-sec-butyl-p-phenylenediamin, Diphenylamin, N-Allyldiphenylamin, 4-Isopropoxy-diphenylamin, N-Phenyl-1-naphthylamin, N-(4-tert-Octylphenyl)-1-naphthylamin, N-Phenyl-2-naphthylamin, octyliertes Diphenylamin, z. B. p,p'-Di-tert-octyldiphenylamin, 4-n-Butylaminophenol, 4-Butyrylaminophenol, 4-Nonanoylaminophenol, 4-Dodecanoylaminophenol, 4-Octadecanoylaminophenol, Di-(4-methoxyphenyl)-amin, 2,6-Di-tert-butyl-4-dimethylamino-methyl-phenol, 2,4'-Diamino-diphenylmethan, 4,4'-Diamino-diphenylmethan, N,N,N',N'-Tetramethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, 1,2-Di-[(2-methyl-phenyl)-amino]-ethan, 1,2-Di-(phenylamino)-propan, (o-Tolyl)-biguanid, Di-[4-(1',3'-dimethyl-butyl)-phenyl]amin, tert-octyliertes N-Phenyl-1-naphthylamin, Gemisch aus mono- und dialkylierten tert-Butyl/tert-Octyldiphenylaminen, Gemisch aus mono- und dialkylierten Nonyldiphenylaminen, Gemisch aus mono- und dialkylierten Dodecyldiphenylami-

nen, Gemisch aus mono- und dialkylierten Isopropyl/Isohexyl-diphenylaminen, Gemische aus mono- und dialkylierten tert-Butyldiphenylaminen, 2,3-Dihydro-3,3-dimethyl-4H-1,4-benzothiazin, Phenothiazin, Gemisch aus mono- und dialkylierten tert-Butyl/tert-Octyl-phenothiazinen, Gemisch aus mono- und dialkylierten tert-Octyl-phenothiazinen, N-Allylphenothiazin, N,N,N',N'-Tetraphenyl-1,4-diaminobut-2-en, N,N-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-4-yl-hexamethylendiamin, Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-on, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-ol.

## 2. UV-Absorber und Lichtschutzmittel

**[0065]** 2.1. 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole, wie z. B. 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(5'-tert-Butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-sec-Butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-4'-octoxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-amyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Bis(α,α-dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3'-Dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2,2'-Methylen-bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazol-2-yl-phenol]; Umesterungsprodukt von 2-[3'-tert-Butyl-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxy-phenyl]-benzotriazol mit Polyethylenglycol 300; [R-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-COO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub> mit R = 3'-tert-Butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazol-2-yl-phenyl; 2-[2'-Hydroxy-3'-(α,α-dimethylbenzyl)-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenyl]-benzotriazol; 2-(2'-Hydroxy-3'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-5'-(α,α-dimethylbenzyl)-phenyl]-benzotriazol.

**[0066]** 2.2.2-Hydroxybenzophenone, wie z. B. das 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octoxy-, 4-Decyloxy-, 4-Dodecyloxy-, 4-Benzylxy-, 4,2',4'-Trihydroxy-, 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxy-Derivat.

**[0067]** 2.3. Ester von gegebenenfalls substituierten Benzoesäuren, wie z. B. 4-tert-Butyl-phenylsalicylat, Phenylsalicylat, Octylphenyl-salicylat, Dibenzoylresorcin, Bis(4-tert-butylbenzoyl)-resorcin, Benzoylresorcin, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoesäure-2,4-di-tert-butylphenylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoesäure-hexadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoesäure-octadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoesäure-2-methyl-4,6-di-tert-butylphenylester.

**[0068]** 2.4. Acrylate, wie z. B. α-Cyan-β,β-diphenylacrylsäure-ethylester bzw. -isooctylester, α-Carbomethoxy-zimtsäuremethylester, α-Cyano-β-methyl-p-methoxy-zimtsäuremethylester bzw. -butylester, α-Carbomethoxy-p-methoxy-zimtsäure-methylester, N-(β-Carbomethoxy-β-cyanovinyl)-2-methyl-indolin.

**[0069]** 2.5. Nickelverbindungen, wie z. B. Nickelkomplexe des 2,2'-Thio-bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenols], wie der 1 : 1- oder der 1 : 2-Komplex, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden, wie n-Butylamin, Triethanolamin oder N-Cyclohexyl-diethanolamin, Nickeldibutylthiocarbamat, Nickelsalze von 4-Hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzylphosphonsäure-monoalkylestern, wie vom Methyl- oder Ethylester, Nickelkomplexe von Ketoximen, wie von 2-Hydroxy-4-methyl-phenyl-undecylketoxim, Nickelkomplexe des 1-Phenyl-4-lauroyl-5-hydroxy-pyrazols, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden.

**[0070]** 2.6. Sterisch gehinderte Amine, wie z. B. Bis(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-4-yl)-sebacat, Bis(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-4-yl)-succinat, Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-sebacat, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat, n-Butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-malonsäure-bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-ester, Kondensationsprodukt aus 1-Hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, lineare oder cyclische Kondensationsprodukte aus N,N'-Bis(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin und 4-tert-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-s-triazin, Tris(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-nitrilotriacetat, Tetrakis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butantetraoat, 1,1'-(1,2-Ethandiyil)-bis(3,3,5,5-tetramethyl-piperazinon), 4-Benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Starylxyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)-malonat, 3-n-Octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sebacat, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-succinat, lineare oder cyclische Kondensationsprodukte aus N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin und 4-Morpholino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylami-

no-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis(3-aminopropylamino)ethan, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis(3-aminopropylamino)-ethan, 8-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, 3-Dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion, 3-Dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion, Gemisch von 4-Hexadecyloxy- und 4-Stearyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin und 4-Cyclohexylamino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, Kondensationsprodukt aus 1,2-Bis(3-aminopropylamino)-ethan und 2,4,6-trichlor-1,3,5-triazin sowie 4-Butylamino-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin (CAS Reg. No. [136504-96-6]); N-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-n-dodecylsuccinimid, N-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-n-dodecylsuccinimid, 2-Undecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro[4,5]decan, Umsetzungsprodukt von 7,7,9,9-Tetramethyl-2-cycloundecyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro[4,5]decan und Epichlorhydrin, 1,1-Bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)oxycarbonyl)-2-(4-methoxyphenyl)-ether, N,N'-Bis-formyl-N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin, Diester der 4-Methoxy-methylen-malonsäure mit 1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-hydroxy-piperidin, Poly[methylpropyl-3-oxy-4-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)]-siloxan, Reaktionsprodukt aus Maleinsäureanhydrid- $\alpha$ -olefin-copolymer und 2,2,6,6-Tetramethyl-4-aminopiperidin oder 1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-aminopiperidin.

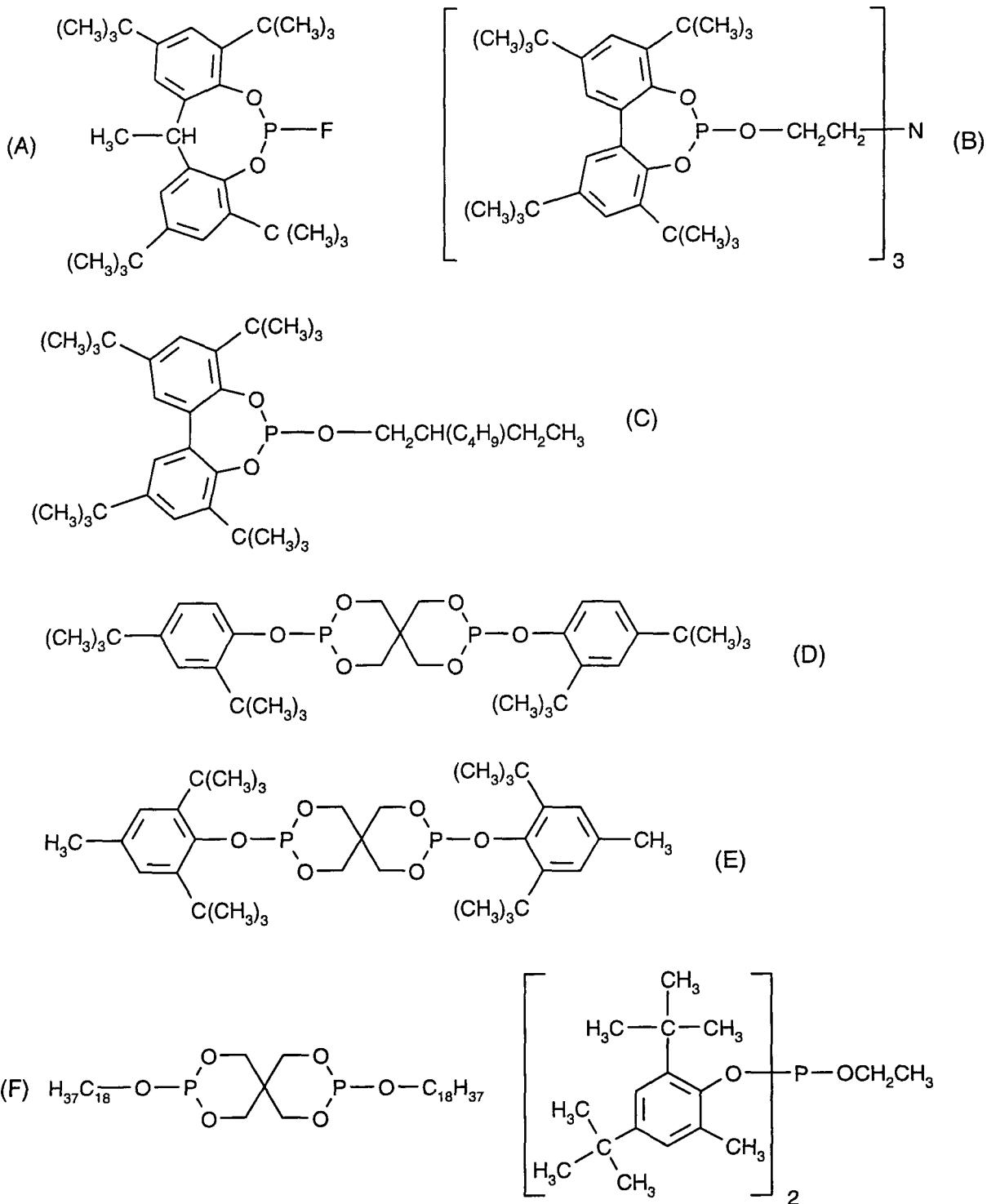
**[0071]** 2.7. Oxalsäurediamide, wie z. B. 4,4'-Di-octyloxy-oxanilid, 2,2'-Diethoxy-oxanilid, 2,2'-Di-octyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2,2'-Di-dodecyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyl-oxanilid, N,N'-Bis(3-dimethylaminopropyl)-oxalamid, 2-Ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethyl-oxanilid und dessen Gemisch mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butyl-oxanilid, Gemische von o- und p-Methoxy- sowie von o- und p-Ethoxy-di-substituierten Oxaniliden.

**[0072]** 2.8. 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine, wie z. B. 2,4,6-Tris(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-Bis(2-hydroxy-4-propyloxyphenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-tridecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxy-propyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxy-propyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[4-(dodecyloxy/tridecyloxy-2-hydroxypropoxy)-2-hydroxy-phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-dodecyloxy-propoxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-hexyloxy)phenyl-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-methoxyphenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris[2-hydroxy-4-(3-butoxy-2-hydroxy-propoxy)phenyl]-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-6-phenyl-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-[3-(2-ethylhexyl-1-oxy)-2-hydroxypropoxy]phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin.

**[0073]** 3. Metalldesaktivatoren, wie z. B. N,N'-Diphenyloxalsäurediamid, N-Salicylal-N'-salicyloylhydrazin, N,N'-Bis(salicyloyl)-hydrazin, N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin, 3-Salicyloylamin-1,2,4-triazol, Bis(benzyliden)-oxalsäuredihydrazid, Oxanilid, Isophthalsäure-dihydrazid, Sebacinsäure-bis-phenylhydrazid, N,N'-Diacetyl-adipinsäure-dihydrazid, N,N'-Bis-salicyloyl-oxalsäure-dihydrazid, N,N'-Bis-salicyloyl-thiopropionsäure-dihydrazid.

**[0074]** 4. Phosphite, Phosphine und Phosphonite, wie z. B. Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenylalkylphosphite, Tris(nonylphenyl)-phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Trimethylphosphin, Tri-n-butylphosphin, Triphenylphosphin, Distearyl-pentaerythritdiphosphit, Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)-phosphit, Diisodecylpentaerythrit-diphosphit, Bis(2,4-di-tert-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-isodecyloxy-pentaerythritdiphosphit, Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Tristearyl-sorbit-triphosphit, Tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenylen-diphosphonit, 6-Isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, 6-Fluor-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyl-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-methylphosphit, Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-ethylphosphit, 2,2',2"-Nitrilo[triethyl-tris(3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)-phosphit], 2-Ethylhexyl-(3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)-phosphit.

**[0075]** Besonders bevorzugt werden die folgenden Phosphite verwendet:  
Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)-phosphit (Irgafos<sup>®</sup>168, Ciba-Geigy), Tris(nonylphenyl)-phosphit,



**[0076]** 5. Hydroxylamine, wie z. B. N,N-Dibenzylhydroxylamin, N,N-diethylhydroxylamin, N,N-Dioctylhydroxylamin, N,N-Dilaurylhydroxylamin, N,N-Ditetradecylhydroxylamin, N,N-Dihexadecylhydroxylamin, N,N-Dioctadecylhydroxylamin, N-Hexadecyl-N-octadecylhydroxylamin, N-Heptadecyl-N-octadecylhydroxylamin, N,N-Dialkylhydroxylamin aus hydrierten Talgfettaminen.

**[0077]** 6. Nitron, wie z. B. N-Benzyl-alpha-phenyl-nitron, N-Ethyl-alpha-methyl-nitron, N-Octyl-alpha-heptyl-nitron, N-Lauryl-alpha-undecyl-nitron, N-Tetradecyl-alpha-tridecyl-nitron, N-Hexadecyl-alpha-pentadecyl-nitron, N-Octadecyl-alpha-heptadecyl-nitron, N-Hexadecyl-alpha-heptadecyl-nitron, N-Octadecyl-alpha-pentadecyl-nitron, N-Heptadecyl-alpha-heptadecyl-nitron, N-Octadecyl-alpha-hexadecyl-nitron, Nitron abgeleitet von N,N-Dialkylhydroxylaminen hergestellt aus hydrierten Talgfettaminen.

**[0078]** 7. Thiosynergisten, wie z. B. Thiodipropionsäure-di-laurylester oder Thiodipropionsäure-di-stearylestter.

**[0079]** 8. Peroxidzerstörende Verbindungen, wie z. B. Ester der  $\beta$ -Thio-dipropionsäure, beispielsweise der Lauryl-, Stearyl-, Myristyl- oder Tridecylester, Mercaptobenzimidazol, das Zinksalz des 2-Mercaptobenzimidazols, Zink-dibutyl-dithiocarbamat, Dioctadecyldisulfid, Pentaerythrit-tetrakis( $\beta$ -dodecylmercapto)-propionat.

**[0080]** 9. Polyamidstabilisatoren, wie z. B. Kupfersalze in Kombination mit Jodiden und/oder Phosphorverbindungen und Salze des zweiwertigen Mangans.

**[0081]** 10. Basische Co-Stabilisatoren, wie z. B. Melamin, Polyvinylpyrrolidon, Dicyandiamid, Triallylcyanurat, Harnstoff-Derivate, Hydrazin-Derivate, Amine, Polyamide, Polyurethane, Alkali- und Erdalkalisalze höherer Fettsäuren, beispielsweise Ca-Stearat, Zn-Stearat, Mg-Behenat, Mg-Stearat, Na-Ricinoleat, K-Palmitat, Antimonbrenzcatechinat oder Zinkbrenzcatechinat.

**[0082]** 11. Nukleierungsmittel, wie z. B. anorganische Stoffe wie z. B. Talk, Metalloxide wie Titandioxid oder Magnesiumoxid, Phosphate, Carbonate oder Sulfate von vorzugsweise Erdalkalimetallen; organische Verbindungen wie Mono- oder Polycarbonsäuren sowie ihre Salze wie z. B. 4-tert-Butylbenzoësäure, Adipinsäure, Diphenylessigsäure, Natriumsuccinat oder Natriumbenzoat; polymere Verbindungen wie z. B. ionische Copolymerisate ("Ionomere").

**[0083]** 12. Füllstoffe und Verstärkungsmittel, wie z. B. Calciumcarbonat, Silikate, Glasfasern, Glaskugeln, Talk, Kaolin, Glimmer, Bariumsulfat, Metalloxide und -hydroxide, Ruß, Graphit, Holzmehl und Mehle oder Fasern anderer Naturprodukte, synthetische Fasern.

**[0084]** 13. Sonstige Zusätze, wie z. B. Weichmacher, Gleitmittel, Emulgatoren, Pigmente, Rheologieadditive, Katalysatoren, Verlaufshilfsmittel, Optische Aufheller, Flammschutzmittel, Antistatika, Treibmittel.

**[0085]** 14. Benzofuranone bzw. Indolinone, wie z. B. in U.S. 4,325,863; U.S. 4,338,244; U.S. 5,175,312, U.S. 5,216,052; U.S. 5,252,643; DE-A-43 16 611; DE-A-43 16 622; DE-A-43 16 876; EP-A-0589839 oder EP-A-0591102 beschrieben, oder 3-[4-(2-Acetoxyethoxy)phenyl]-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on, 5,7-Di-tert-butyl-3-[4-(2-stearoyloxyethoxy)phenyl]-benzofuran-2-on, 3,3'-Bis[5,7-di-tert-butyl-3-(4-[2-hydroxyethoxy]phenyl)-benzofuran-2-on], 5,7-Di-tert-butyl-3-(4-ethoxyphenyl)benzofuran-2-on, 3-(4-Acetoxy-3,5-dimethylphenyl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on, 3-(3,5-Dimethyl-4-pivaloyloxy-phenyl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on, 3-(3,4-Dimethylphenyl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on, 3-(2,3-Dimethylphenyl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on.

**[0086]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Metathesepolymerisaten, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine Zusammensetzung enthaltend

( $\alpha'$ ) ein Cycloolefin oder eine Mischung von Cycloolefinen und

( $\beta'$ ) eine katalytische Menge mindestens einer Verbindung der Formel I mit den weiter vorn genannten Bedeutungen, gegebenenfalls im Gemisch mit weiteren Zusatzstoffen der Einwirkung von Licht ausgesetzt, und gegebenenfalls das erhältliche Metathesepolymerisat einem formgebenden Verfahren unterwirft.

**[0087]** Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt bei einer Temperatur von mindestens 0°C durchgeführt. Insbesondere wird das erfindungsgemäße Verfahren bei Temperaturen von 0° bis 300°C, bevorzugt Raumtemperatur bis 250°C, besonders bevorzugt Raumtemperatur bis 200°C und insbesondere bevorzugt Raumtemperatur bis 160°C durchgeführt. Als Strahlungsquelle verwendet man UV- oder sichtbares Licht. Man arbeitet unter den für photoinduzierte Polymerisationen bekannten Reaktionsbedingungen. Nach der Polymerisation kann es vorteilhaft sein, die Polymere bei erhöhten Temperaturen, zum Beispiel 80 bis 200°C, nachzutempern.

**[0088]** Die Polymerisation kann mit formgebenden Verfahren verbunden sein, zum Beispiel Kalandrier-, Gieß-, Press-, Spritzguss- oder Extrusionsverfahren. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können Werkstoffe zur spanabhebenden Herstellung von Formkörpern oder thermoplastisch verformbare Werkstoffe zur Herstellung von Formkörpern aller Art und Beschichtungen hergestellt werden. Vorteilhaft werden Formgebung und Polymerisation in lösungsmittelfreien Reaktivsystemen verbunden, wobei Verarbeitungsverfahren wie zum Beispiel Spritzgiessen, Extrusion, Polymerisationen in vorgegebenen Formen (gegebenenfalls unter Druck) angewendet werden können.

**[0089]** Bei den nach dem erfindungsgemäss Verfahren hergestellten Polymerisaten kann es sich um Homopolymere oder Copolymeren mit statistischer Verteilung der Struktureinheiten, Ppropfpolymere oder um Blockpolymere handeln, sowie um vernetzte Polymere dieser Art.

**[0090]** Sie können ein mittleres Molekulargewicht ( $\overline{M_w}$ ) von z. B. 500 bis zu 2 Millionen Dalton, vorzugsweise 1000 bis 1 Million Dalton (bestimmt nach GPC durch Vergleich mit engverteiltem Polystyrol-Standard), aufweisen.

**[0091]** Die unvernetzten beziehungsweise linearen Polymere umfassen Oligomere und Polymere und können zum Beispiel 5 bis 5000, vorteilhaft 10 bis 2000, bevorzugt 20 bis 1000, besonders bevorzugt 20 bis 500, und insbesondere bevorzugt 20 bis 300 Struktureinheiten enthalten. Werden die Polymere weiterverarbeitet, sind niedrigere Molekulargewichte bevorzugt, und bei Verarbeitung zu Formteilen verwendet man zweckmässig Polymere mit höheren Molekulargewichten.

**[0092]** Je nach Art und Menge der verwendeten Monomere können die Polymere unterschiedliche Eigenschaften aufweisen. Einige zeichnen sich durch sehr hohe Sauerstoffpermeabilität, hervorragende dielektrische Eigenschaften (tiefe Dielektrizitätskonstanten, niedrige Verlustfaktoren bzw.  $\tan\delta$ -Werte), gute Wärme-stabilität (Glasumwandlungstemperaturen über 100°C), gute Zähigkeiten (Schlag- und Kerbschlagzähigkeit), Flexibilität und mechanische Festigkeiten (Bruchfestigkeit), Härte und geringe Wasserabsorption aus. Andere haben hervorragende optische Eigenschaften wie zum Beispiel hohe Transparenz und niedrige Brechungsdices. Ferner sind insbesondere der geringe Schrumpf und die ausgezeichneten Oberflächeneigenschaften (Glätte, Glanz, Haftung) hervorzuheben. Daher können sie in sehr unterschiedlichen technischen Gebieten Verwendung finden.

**[0093]** Die Polymere zeichnen sich als Schichten auf den Oberflächen von Trägermaterialien durch eine hohe Haftfestigkeit aus. Ferner zeichnen sich die beschichteten Materialien durch hohe Oberflächenglätte und -ganz aus. Unter den guten mechanischen Eigenschaften ist insbesondere der geringe Schrumpf und die hohe Schlagzähigkeit hervorzuheben, aber auch die thermische Beständigkeit. Ferner ist die leichte Entformbarkeit und die hohe Lösungsmittelbeständigkeit zu erwähnen. Die Oberflächen können weiter modifiziert, zum Beispiel lackiert oder bedruckt, werden, wobei auch hier die hohen Haftfestigkeiten der Lacke zu erwähnen sind.

**[0094]** Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren erhältlichen Polymere eignen sich insbesondere zur Herstellung von Gebrauchsgegenständen aller Art, wie zum Beispiel Formteile für Automobile, boote, Freizeitartikel, Paletten, Rohre, Platten etc.; als Isolationsmaterial zur Herstellung von elektrischen und elektronischen Bauteilen; als Implantate; als Bindemittel für Lacke; als thermohärtbare Zusammensetzungen für den Modellbau oder als Klebstoffe zum Verkleben von Substraten mit niedrigen Oberflächenenergien (TEFLON, Polethylen oder Polypropylen). Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen können auch zur Herstellung von Läcken verwendet werden, wobei einerseits klare (transparente) und sogar pigmentierte Zusammensetzungen verwendet werden können. Es können sowohl Weiss- als auch Buntpigmente verwendet werden. Ferner ist die Herstellung von Formkörpern nach thermoplastischen Formgebungsverfahren für Gebrauchsgegenstände aller Art zu erwähnen.

**[0095]** Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen eignen sich auch besonders zur Herstellung von Schutzschichten. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Variante des erfindungsgemässen Verfahrens zur Herstellung von beschichteten Materialien, bei dem man die erfindungsgemässen Zusammensetzung und gegebenenfalls Lösungsmittel als Schicht auf einem Träger aufbringt, zum Beispiel durch Tauch-, Streich-, Giess-, Walz-, Rakel- oder Schleudergiessverfahren, gegebenenfalls das Lösungsmittel entfernt, und die Schicht zur Polymerisation erwärmt. Mit diesem Verfahren können Oberflächen von Substraten modifiziert oder geschützt werden (Korrosionsschutz).

**[0096]** Die vorliegende Erfindung eignet sich ferner zur Herstellung eines beschichteten Trägermaterials, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass auf einem Substrat eine Schicht des erfindungsgemässen Polymerisats aufgebracht ist.

**[0097]** Die vorliegende Erfindung eignet sich ferner zur Herstellung eines beschichteten Substrats mit einer gehärteten Schicht des erfindungsgemäss herstellbaren Polymerisats.

**[0098]** Geeignete Substrate (Trägermaterialien) sind beispielsweise solche aus Glas, Mineralien, Keramiken, Kunststoffen, Holz, Halbmetallen, Metallen, Metalloxiden und Metallnitriden. Die Schichtdicken richten sich im wesentlichen nach der gewünschten Verwendung und können z. B. 0,1 bis 1000  $\mu\text{m}$ , bevorzugt 0,5 bis 500

µm, besonders bevorzugt 1 bis 100 µm, betragen. Die beschichteten Materialien zeichnen sich durch eine hohe Haftfestigkeit und gute thermische und mechanische Eigenschaften aus.

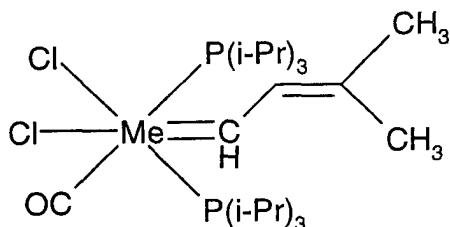
**[0099]** Die Herstellung der beschichteten Materialien kann nach bekannten Methoden wie zum Beispiel Streichen, Rakeln, Giessverfahren wie Vorhanggiessen oder Schleudergiessen erfolgen.

**[0100]** Bei Beschichtungen werden oft besonders gute Resultate erzielt, wenn man zur photoinduzierten Metathese-Polymerisation zusätzlich Cycloolefine verwendet, die zusätzlich 1 bis drei und bevorzugt eine, weitere Doppelbindung enthalten und die im Rahmen der Erfindung polycyclische kondensierte Ringsysteme darstellen.

**[0101]** Die folgenden Beispiele illustrieren die Erfindung.

#### Beispiel 1

**[0102]** Herstellung von



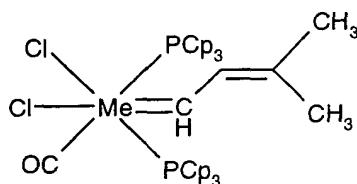
(i-Pr = Isopropyl)

**[0103]** 485 mg  $\text{Cl}(\text{CO})\text{H}(\text{i-Pr}_3\text{P})_2\text{Ru}$  (Herstellung analog der von M. A. Esteruelas et al. in J. Organomet. Chem. 303 (1986) 221–231 beschriebenen Methode) werden in 15 ml Methylenchlorid gelöst und auf  $-60^\circ\text{C}$  gekühlt. Zu der gelben Suspension fügt man tropfenweise 115 µl 3-Chlor-3-methyl-1-butin in 10 ml Methylenchlorid hinzu. Danach lässt man langsam bis auf Raumtemperatur erwärmen, wobei sich eine orangefarbene Lösung bildet. Man engt das Gemisch im Vakuum ein und wäscht den erhältlichen orangefarbenen festen Rückstand mit dreimal fünf ml Hexan. Danach trocknet man das Produkt im Vakuum. Man erhält 520 mg (88%) eines orangefarbenen, gelblichen Pulvers.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16,95$  [d, 1,  $J = 14,0$  Hz,  $=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ]; 7,95 [d, 1,  $J = 13,9$  Hz,  $=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ]; 2,75 {m, 6,  $\text{P}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_3$ }; 1,76 [m, 3,  $=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ; 1,38–1,14 {m, 39,  $=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 + \text{P}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_3$ };  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 39,0$ . Elementaranalyse [in %, berechnete Werte in Klammern]: C: 49,98 (49,0), H: 8,68 (8,56), Cl: 12,10 (12,05), P: 10,41 (10,52).

#### Beispiel 2

**[0104]** Herstellung von



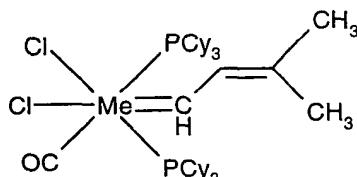
(Cp = Cyclopentyl)

**[0105]** Ausgehend von 500 mg  $\text{Cl}(\text{CO})\text{H}(\text{PCp}_3)_2\text{Ru}$  (Herstellung analog der von M. A. Esteruelas et al. in J. Organomet. Chem. 303 (1986) 221–231 beschriebenen Methode) stellt man durch Umsetzung mit 90 ml 3-Chlor-3-methyl-1-butin 495 mg Titelverbindung (Ausbeute: 85%) her.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16,82$  [d, 1,  $J = 14,0$  Hz,  $=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ]; 7,88 [d, 1,  $J = 13,8$  Hz,  $=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ]; 2,76 {m, 6,  $\text{P}[\text{CH}(\text{CH}_2)_4]_3$ }; 2,30–1,50 {m, 54,  $=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 + \text{P}[\text{CH}(\text{CH}_2)_4]_3$ };  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 28,6$ . Elementaranalyse [in %, berechnete Werte in Klammern]: C: 58,42 (58,05), H: 8,42 (8,39), Cl: 9,48 (9,52), P: 8,08 (8,32).

## Beispiel 3

## [0106] Herstellung von



(Cy = Cyclohexyl)

[0107] Ausgehend von 500 mg  $\text{Cl}(\text{CO})\text{H}(\text{PCy}_3)_2\text{Ru}$  (Herstellung analog der von M. A. Esteruelas et al. in J. Organomet. Chem. 303 (1986) 221–231 beschriebenen Methode) stellt man durch Umsetzung mit 80 ml 3-Chlor-3-methyl-1-butin 510 mg Titelverbindung (Ausbeute: 89%) her.

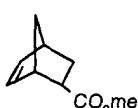
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16,93$  [d, 1,  $J = 14,0$  Hz,  $=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ]; 7,95 [d, 1,  $J = 13,9$  Hz,  $=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ]; 2,40–1,20 [m, 72,  $=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 + \text{PCy}_3$ ]  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 29,4$ . Elementaranalyse [in %, berechnete Werte in Klammern]: C: 60,71 (60,55), H: 9,08 (9,00), Cl: 8,48 (8,55), P: 7,30 (7,47).

## Beispiel 4 (Anwendungsbeispiele)

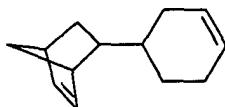
[0108] Die folgende Tabelle fasst Resultate von Polymerisationsreaktionen unter Verwendung des Katalysators von Beispiel 1 zusammen. Die Belichtung erfolgte mit einer Hg-Mitteldruck-Lampe (Hönle: 80 mW/cm<sup>2</sup>). Man erhält ein filmartiges, geschmeidiges Polymerisat.

Monomer	Gew.% Kat.	Bel. Zeit (RT)	Latenz (RT)	$T_g^1$
NFJH 13	2,5	3 Min.	> 2 Monate	55°C
NFJH/ Cyclohexen- yl-NBE (1/1)	2,5	3 Min.	> 2 Monate	

$^1\text{T}_g$  nach Härtung 0,5–1 Stunde bei 120°C



NFJH 13



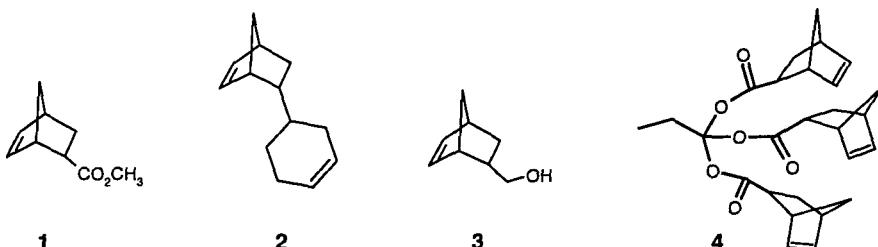
Cyclohexenyl-NBE

## Beispiel 5 (Anwendungsbeispiele)

[0109] Die folgende Tabelle fasst Resultate von Polymerisationsreaktionen unter Verwendung des Katalysators von Beispiel 1 zusammen. Die Belichtung erfolgte mit einer Hg-Mitteldruck-Lampe (Hönle: 80 mW/cm<sup>2</sup>). Man erhält ein filmartiges, geschmeidiges Polymerisat.

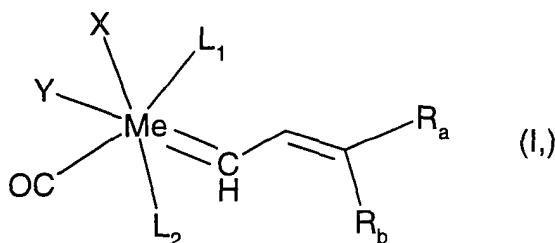
Monomer	Gew.% Kat.	Bel. Zeit (RT)	Latenz (RT)	$T_g^1$
1	2,5	3 Min.	> 2 Monate	55°C
1	1,0	15 Min.	> 2 Monate	52°C
1	0,5	15 Min.	> 2 Monate	50°C
1 und 2 (1:1)	2,5	3 Min.	> 2 Monate	65°C
3	0,7	10 Min.	> 1 Monat	60°C
4	1,0	5 Min.	> 1 Monat	90°C

$T_g^1$  nach Härtung 0,5–1 Stunde bei 120°C



### Patentansprüche

1. Zusammensetzungen enthaltend
  - (a) ein Cycloolefin oder ein Gemisch von Cycloolefinen; und
  - (b) eine katalytische Menge mindestens einer Verbindung



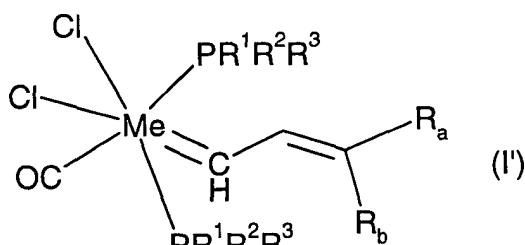
worin

Me Ruthenium oder Osmium;

X und Y unabhängig voneinander anionische Liganden oder zusammen einen bis-anionischen Liganden; L<sup>1</sup> und L<sup>2</sup> unabhängig voneinander neutrale Liganden mit Elektronendonoreigenschaften und R<sub>a</sub> und R<sub>b</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffreste bedeuten, und Isomere dieser Verbindungen für die Metathesepolymerisation von Cycloolefinen.

2. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1, worin in Verbindungen (I) Me Ruthenium bedeutet.

3. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen (I) der Formel



entsprechen, worin

$R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_4$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl,  $C_2$ - $C_{11}$ -Heterocycloalkyl,  $C_6$ - $C_{16}$ -Aryl,  $C_2$ - $C_{15}$ -Heteroaryl oder  $C_7$ - $C_{16}$ -Aralkyl darstellen, welche mit einem oder mehreren Substituenten ausgewählt aus der Gruppe  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkyl,  $C_6$ - $C_{16}$ -Aryl,  $-NO_2$ ,  $-SO_3^-$ , Ammonium und Halogen substituiert sein können; oder die Reste  $R^1$  und  $R^2$  gemeinsam Tetra- oder Pentamethylen bedeuten, welche mit einem oder mehreren Substituenten aus der Gruppe  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkyl,  $-NO_2$  und  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy substituiert und mit 1 oder 2 bivalenten 1,2-Phenylenresten kondensiert sein können, und  $R^3$  die zuvor angegebene Bedeutung hat; und

$R^a$  und  $R^b$  unabhängig voneinander  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_4$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl,  $C_2$ - $C_{11}$ -Heterocycloalkyl,  $C_6$ - $C_{16}$ -Aryl,  $C_2$ - $C_{15}$ -Heteroaryl oder  $C_7$ - $C_{16}$ -Aralkyl darstellen, welche mit einem oder mehreren Substituenten ausgewählt aus der Gruppe  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkyl,  $C_6$ - $C_{16}$ -Aryl,  $-NO_2$ ,  $SO_3^-$ , Ammonium und Halogen substituiert sein können, und Isomeren dieser Verbindungen.

4. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass in Verbindungen (I') worin  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  Isopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl und  $R_a$  und  $R_b$   $C_1$ - $C_4$ -Alkyl bedeuten.

5. Verbindungen (I), worin

Me Ruthenium oder Osmium;

X und Y unabhängig voneinander anionische Liganden oder zusammen einen bis-anionischen Liganden;

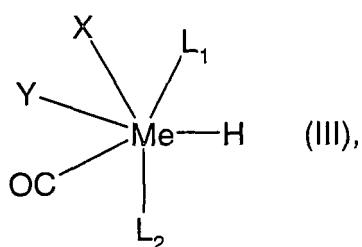
$L^1$  und  $L^2$  unabhängig voneinander neutrale Liganden mit Elektronendonoreigenschaften und

$R_a$  und  $R_b$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffreste bedeuten, und Isomere dieser Verbindungen unter Ausschluss von Verbindungen (I), worin  $L_1$  und  $L_2$  Triisopropyl und einer der Reste  $R_a$  und  $R_b$  Wasserstoff und der andere Phenyl oder beide Reste Phenyl bedeuten.

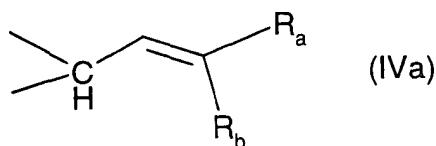
6. Verbindungen (I'), worin  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  sowie  $R_a$  und  $R_b$  die genannten Bedeutungen haben, unter Ausschluss von Verbindungen (I), worin  $L_1$  und  $L_2$  Triisopropyl und einer der Reste  $R_a$  und  $R_b$  Wasserstoff und der andere Phenyl oder beide Reste Phenyl bedeuten.

7. Verbindungen (I') gemäß Anspruch 6, worin  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  Isopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl und  $R_a$  und  $R_b$   $C_1$ - $C_4$ -Alkyl bedeuten.

8. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen (I), worin X, Y,  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $R_a$  und  $R_b$  die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel

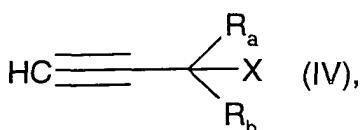


worin X, Y,  $L_1$  und  $L_2$  die genannten Bedeutungen haben, mit einer die Gruppe



einführenden Verbindung umsetzt und die gewünschte Verbindung (I) oder (I') isoliert.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch kennzeichnet, dass man als die Gruppe IVA einführende Verbindung eine Verbindung der Formel



worin  $R_a$  und  $R_b$  die genannten Bedeutungen haben und X eine Abgangsgruppe darstellt, verwendet.

10. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Zusatzstoffe Anti-

oxidantien verwendet.

11. Verwendung von Verbindungen (I) gemäss Anspruch 1 für die Metathesepolymerisation von Cycloolefinen.

12. Verfahren zur Herstellung von Metathesepolymerisaten, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Zusammensetzung enthaltend

(α') ein Cycloolefin oder eine Mischung von Cycloolefinen und

(β') eine katalytische Menge mindestens einer Verbindung der Formel I mit den weiter vorn genannten Bedeutungen, gegebenenfalls im Gemisch mit weiteren Zusatzstoffen der Einwirkung von Licht aussetzt, und gegebenenfalls das erhältliche Metathesepolymerisat einem formgebenden Verfahren unterwirft.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen